

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-316062

(43)Date of publication of application : 09.12.1997

(51)Int.Cl.

C07D277/32

(21)Application number : 08-129781

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 24.05.1996

(72)Inventor : MATSUDA HIDEKI
ASANUMA GORO

(54) PURIFICATION OF 2-CHLORO-5-CHLOROMETHYL-1,3-THIAZONE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To highly purely and profitably purify the compound useful as an intermediate for agrochemicals, etc., by recrystallizing the compound from the solution of a specific organic solvent.

SOLUTION: (A) Crude 2-chloro-5-chloromethyl-1,3-thiazole is recrystallized be using (B) one or more kinds of organic solvents selected from the group consisting of hydrocarbons (e.g. aliphatic hydrocarbons such as pentane and hexane, aromatic hydrocarbons such as benzene and toluene, halogenated hydrocarbons such as methylene dichloride and chloroform, etc.), ethers (e.g. diethyl ether), aldehydes (e.g. propionaldehyde), ketones (e.g. acetone), esters (e.g. ethyl acetate), and alcohols (e.g. methanol and ethanol) preferably at a crystallization temperature of -50 to 30° C, more preferably -30 to 0° C. The component B is used in an amount of 0.5–20 weight times, preferably 1–5 weight times, that of the component A.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-316062

(43)公開日 平成9年(1997)12月9日

(51)Int.Cl.⁶

C 07 D 277/32

識別記号

庁内整理番号

F I

C 07 D 277/32

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 3 頁)

(21)出願番号

特願平8-129781

(22)出願日

平成8年(1996)5月24日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 松田 英樹

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社

クラレ内

(72)発明者 浅沼 五朗

岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社

クラレ内

(54)【発明の名称】 2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの精製方法

(57)【要約】

【課題】 農薬等の中間体として有用な2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの精製方法を提供する。

【解決手段】 粗2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールを、炭化水素、エーテル、アルデヒド、ケトン、エステルおよびアルコールからなる群から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒を用いて再結晶することを特徴とする2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの精製方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 粗2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールを、炭化水素、エーテル、アルデヒド、ケトン、エステルおよびアルコールからなる群から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒を用いて再結晶することを特徴とする2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの精製方法に関する。本発明の精製方法に付す2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールは、農薬等の合成中間体として、例えば殺虫剤として有用なヘキサヒドロトリアジン化合物の合成中間体として有用である(特公平6-776号公報参照)。

【0002】

【従来の技術】2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの製造方法としては、イソチオシアノ酸アリルを塩素と反応させる方法(特開昭63-83079号公報参照)、イソチオシアノ酸2-クロロアリルを塩素化剤と反応させる方法(特開平4-234864号公報参照)等が知られている。これらの方法においては、蒸留により2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの単離精製が行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールは熱安定性が低く、還流比を大きくすることができないことから、蒸留により精製された2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールは純度が低い。したがって、蒸留は2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの優れた精製方法とは言い難く、より高純度に2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールを精製する方法が求められている。しかし、本発明の目的は、2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールを純度よく得るための精製方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の目的は、粗2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールを、炭化水素、エーテル、アルデヒド、ケトン、エステルおよびアルコールからなる群から選ばれる1種または2種以上の有機溶媒を用いて再結晶することを特徴とする2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの精製方法を提供することにより達成される。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の精製方法に用いられる有機溶媒を説明する。炭化水素としてはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼ

ン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が挙げられる。また、エーテルとしてはジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、1, 2-ジメトキエタン等が挙げられる。アルデヒドとしてはプロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド等が挙げられ、ケトンとしてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられ、エステルとしては酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられ、アルコールとしてはメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等が挙げられる。溶媒の使用量は粗2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールに対して0.5~2.0重量倍が好ましく、1~5重量倍がより好ましい。

【0006】結晶化の温度は-50~30°Cの範囲が好ましく、-30~0°Cの範囲がより好ましい。

【0007】本発明で使用される粗2-クロロ-5-クロロメチル-1, 3-チアゾールの調製方法は特に制限されないが、例えば、イソチオシアノ酸アリルを塩素と反応させる方法(特開昭63-83079号公報参考)、イソチオシアノ酸2-クロロアリルを塩素化剤と反応させる方法(特開平4-234864号公報参考)、1, 3-ジクロロ-1-プロペンとチオシアノ酸ナトリウムとを反応させ、得られた3-クロロ-1-チオシアナト-2-プロペンを銅塩等の触媒の存在下に転位させることにより得られる3-クロロ-1-イソチオシアナト-1-プロペンを塩素化剤と反応させる方法等が挙げられる。このようにして得られた反応濃縮液、蒸留液等を本発明の精製方法に供することができる。

【0008】

【0009】参考例1
チオシアノ酸ナトリウム200gを水250mlに溶かし、この溶液に1, 3-ジクロロプロパン250gおよびテトラブチルアンモニウムクロリド2.5gを加え、60°Cで3時間加熱した。反応混合物を室温まで冷却し、水200ml中にあけたのち、キシレン500mlで1回抽出した。有機層を飽和食塩水500mlで洗浄したのち、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、減圧下に濃縮した。濃縮物を減圧蒸留に付すことにより、3-クロロ-1-チオシアナト-2-プロペン258gを得た。
収率: 84.1%

純度: 98.1%
沸点: 83~88°C / 5 mmHg

【0010】参考例2
3-クロロ-1-チオシアナト-2-プロペン198g、キシレン1375mlおよび塩化第二銅9.35gの混合物をキシレン還流温度で1時間加熱した。反応混合物を室温まで冷却し、銅錯体を濾過により取り除き、

3

減圧下に濃縮した。濃縮物を減圧蒸留に付すことにより、3-クロロ-1-イソチオシアナト-1-プロペン 18.4 gを得た。

収率：90.7%

純度：97.6%

沸点：60～75°C / 5 mmHg

【0011】参考例3

反応容器に3-クロロ-1-イソチオシアナト-1-プロペン 26.8 gを入れて0°Cに冷却し、内温を10°C以下に保ちながら塩化スルフリル 28.0 gを1時間かけて滴下した。滴下終了後80°Cまで昇温し、同温度で1時間加熱した。反応混合物を室温まで冷却し、10%炭酸ナトリウム水溶液 200mL中にあけたのち、酢酸エチル 200mLで2回抽出した。有機層を飽和食塩水 100mLで1回洗浄したのち、無水硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶媒を留去し、単蒸留することにより粗2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールを3.2.7 g得た。

収率：68.3%

純度：70.4%

4

沸点：107～109°C / 17 mmHg

【0012】実施例1

参考例3で得られた粗2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾール 2.01 gをヘキサン 4mLに溶かし、-20°Cで5分攪拌したところ、白色固体が析出した。この白色固体を濾取することにより、2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾール 1.34 g（純度97.0%）を得た。

【0013】実施例2

参考例3で得られた粗2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾール 2.03 gをヘプタン 4mLに溶かし、-20°Cで5分攪拌したところ、白色固体が析出した。この白色固体を濾取することにより、2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾール 1.28 g（純度97.3%）を得た。

【0014】

【発明の効果】本発明によれば、2-クロロ-5-クロロメチル-1,3-チアゾールを高純度に、かつ工業的に有利に精製することができる。